



⑲ **BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND**



**DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT**

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 101 35 667 A 1**

⑤ Int. Cl. 7:
D 06 N 7/00

⑲ Aktenzeichen: 101 35 667.6
⑳ Anmeldetag: 21. 7. 2001
㉑ Offenlegungstag: 6. 2. 2003

DE 101 35 667 A 1

⑦ Anmelder:
CREAVIS Gesellschaft für Technologie und
Innovation mbH, 45772 Marl, DE

⑦ Erfinder:
Ottersbach, Peter, Dipl.-Chem. Dr., 51570 Windeck,
DE; Inhester, Martina, 45699 Herten, DE

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

- ⑤ Mikrobizide Tapeten
⑦ Antimikrobielle Tapeten, enthaltend antimikrobielle Po-
lymere und Verfahren zu deren Herstellung.

DE 101 35 667 A 1

Beschreibung

[0001] Besiedlungen und Ausbreitungen von Bakterien auf Oberflächen von Rohrleitungen, Behältern oder Verpackungen sind im hohen Maße unerwünscht. Es bilden sich häufig Schleimschichten, die Mikrobenpopulationen extrem ansteigen lassen, die Wasser-, Getränke- und Lebensmittelqualitäten nachhaltig beeinträchtigen und sogar zum Verderben der Ware sowie zur gesundheitlichen Schädigung der Verbraucher führen können.

[0002] Aus allen Lebensbereichen, in denen Hygiene von Bedeutung ist, sind Bakterien fernzuhalten. Davon betroffen sind Textilien für den direkten Körperkontakt, insbesondere für den Intimbereich und für die Kranken- und Altenpflege. Außerdem sind Bakterien fernzuhalten von Möbel- und Geräteoberflächen in Pflegestationen, insbesondere im Bereich der Intensivpflege und der Kleinstkinder-Pflege, in Krankenhäusern, insbesondere in Räumen für medizinische Eingriffe und in Isolierstationen für kritische Infektionsfälle sowie in Toiletten.

[0003] Daneben gibt es auch eine Reihe technischer Systeme, die durch mikrobiellen Bewuchs in ihrer Leistungsfähigkeit stark eingeschränkt oder aber sogar gänzlich unbrauchbar werden. Insbesondere Systeme zur Stofftrennung, wie z. B. Membranen oder Filter, werden durch mikrobielle Ablagerungen und Bewuchs stark beeinträchtigt. So verkürzt z. B. bei der Meerwasserentsalzung der Bewuchs der Systeme mit Meeresalgen die Laufzeiten oft beträchtlich. Bei anderen Systemen, wie z. B. der Tiefenfiltration, kann der Filterkuchen durch aufgewachsene Biofilme vorzeitig verstopfen. Dem versucht man bei der Querstromfiltration durch Einsatz einer definierten Strömung quer zur Filtrationsebene zu begegnen, was sich in der Praxis aber bisher als nicht ausreichend zur Verhinderung des Aufwachsens von Biofilmen gezeigt hat.

[0004] Gegenwärtig werden Geräte, Oberflächen von Möbeln und Textilien gegen Bakterien im Bedarfsfall oder auch vorsorglich mit Chemikalien oder deren Lösungen sowie Mischungen behandelt, die als Desinfektionsmittel mehr oder weniger breit und massiv antimikrobiell wirken. Solche chemischen Mittel wirken unspezifisch, sind häufig selbst toxisch oder reizend oder bilden gesundheitlich bedenkliche Abbauprodukte. Häufig zeigen sich auch Unverträglichkeiten bei entsprechend sensibilisierten Personen.

[0005] Eine aus gesundheitsprophylaktischer Sicht sehr wichtige Aufgabe stellt die Vermeidung von Mikroben-, insbesondere Schimmelpilzbefall, von Raumbooberflächen, insbesondere Innenflächen von bewohnten Räumen dar. Als besonders kritisch erweisen sich in diesem Zusammenhang tapezierte Oberflächen, da diese das "Atmen" der Bausubstanz behindern, was einerseits zur verstärkten Kondensation von Luftfeuchtigkeit und andererseits zu einer verminderten Feuchtigkeitsabgabe und damit verbundenen Trocknung von feuchten Wänden beiträgt. Dies ist umso bedeutsamer, da gerade die deutsche Bevölkerung als die "tapezierfreudigste" der Welt gilt. So verklebt statisch betrachtet jeder Bundesbürger fast zwei Rollen pro Jahr, was insgesamt einer Gesamtmenge von ca. 140 Millionen Tapetenrollen entspricht. Allein zur Herstellung geschäumter Vinyltapeten werden, mit steigender Tendenz, hierzulande jährlich 25000 Tonnen PVC-Paste eingesetzt.

[0006] Diese beliebten Vinyltapeten werfen in Bezug auf den Feuchtigkeitsaustausch allerdings auch besondere Probleme auf. So erreicht die Wasserdampfdiffusionsfähigkeit, welche durch die DIN 52615 in Form einer äquivalenten Luftschichtdicke klassifiziert wird, bei Papiertapeten Werte zwischen 5 bis 10 Zentimeter, bei PVC-Tapeten demgegenüber Werte von 200 bis 300 Zentimeter. Vinyltapeten zeigen

demnach gegenüber Papiertapeten eine deutlich verminderte Atmungsfähigkeit.

[0007] Als Folge dieser verminderten Atmungsfähigkeit kondensiert Feuchtigkeit zwischen Wand und Tapete, was in einer verstärkten Schimmelpilzbildung resultiert. Desweiteren sind Vinyltapeten oft mit niedermolekularen Weichmachern versetzt, die ihrerseits von Mikroorganismen verstoffwechselt werden können und somit einen mikrobiellen Bewuchs zusätzlich stimulieren. Da der Bewuchs oft unterhalb der sichtbaren Oberfläche stattfindet, lassen sich kontaminierte Stellen optisch auch sehr schlecht bestimmen. Daher stellt man derartige Belastungen oft erst durch ihre gesundheitsschädlichen Auswirkungen in Form von Haut- und Atemwegserkrankungen bzw. allergischen Reaktionen auf betroffene Personen fest, die durch Schimmelpilzsporen in der Umgebungsluft induziert werden. Am häufigsten werden bei sporadisch stattfindenden Raumlufmessungen hierzulande die Schimmelpilzgattungen *Aspergillus* und *Cladosporium* nachgewiesen.

[0008] Um einen mikrobiellen Befall zu vermeiden bzw. zu unterdrücken, der auf die Anwesenheit von Feuchtigkeit und Nährstoffen aus Oberflächenmaterialien, wie z. B. den beschriebenen Weichmachern, angewiesen ist, bietet sich gerade bei Vinyltapeten eine Ausrüstung mit Bioziden an. Bis heute verwendet man dazu im Allgemeinen toxische Chemikalien, die in sogenannten "Antischimmelfarben" oder "Schimmelvernichtern" verwendet werden. Beispiele für derartig bedenkliche Stoffe sind Natriumhypochlorit, Formaldehyd oder auch Isothiazolinderivate. Alle diese Verbindungen gelten neben ihrer akuten Toxizität auch als allergieauslösend. Daneben werden diese Verbindungen relativ rasch verbraucht, so dass entweder die Schutzwirkung nach einer relativ kurzen Phase verpufft oder aber ein erneuter Einsatz dieser toxischen Substanzen vonnöten ist.

[0009] Als Alternative hierzu werden Substanzen gesucht, die über einen langen Zeitraum hinweg eine effiziente mikrobizide Wirkung zeigen, sich möglichst wenig bis gar nicht toxisch gegenüber höheren Organismen verhalten, nicht in die Raumluf abgegeben werden und die anwendungstechnischen Eigenschaften des zu imprägnierenden Materials nahezu unbeeinflusst lassen.

[0010] Es wurde gefunden, dass sich Tapeten durch antimikrobielle Polymere mikrobizid ausrüsten lassen.

[0011] Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind daher Tapeten, die 0,01–70 Gew.-% mindestens eines antimikrobiellen Polymeren enthalten.

[0012] Dieser Gewichtsanteil bezieht sich auf die Tapete als solche, unabhängig davon, in welcher Schicht sich das antimikrobielle Polymer befindet.

[0013] Die erfindungsgemäße Tapete kann in folgenden Ausführungsformen hergestellt werden:

- die Tapete besteht oder enthält ein Gemisch von Vinylpolymeren und den antimikrobiellen Polymeren,
- die Tapete besteht oder enthält ein Gemisch von Papierfasern und/oder Cellulose und/oder Textilfasern mit den antimikrobiellen Polymeren,
- die Tapete besteht oder enthält einen Papierträger mit einer Beschichtung, die antimikrobielle Polymere enthält.

[0014] Antimikrobielle Polymere sind z. B. aus der europäischen Patentanmeldungen 0 862 858 bzw. den Patentanmeldungen DE 100 24 270, DE 100 22 406, PCT/EP00/06501, DE 100 14 726, DE 100 08 177, PCT/EP00/06812, PCT/EP00/06487, PCT/EP00/06506, PCT/EP00/02813, PCT/EP00/02819, PCT/EP00/02818, PCT/EP00/02780, PCT/EP00/02781, PCT/EP00/02783,

PCT/EP00/02782, PCT/EP00/02799, PCT/EP00/02798, PCT/EP00/00545, PCT/EP00/00544, bekannt.

[0015] Optional kann den antimikrobiellen Polymeren ein weiteres Polymer im Gewichtsverhältnis 1 bis 75, bevorzugt 5 bis 50 Gew.-%, zugemischt werden (Polymerblend).

[0016] Diese Polymere enthalten keine niedermolekularen Bestandteile; die antimikrobiellen Eigenschaften sind auf den Kontakt von Bakterien mit der Oberfläche zurückzuführen.

[0017] Weitere Gegenstände der vorliegenden Erfindung sind Verfahren zur Herstellung von antimikrobiellen Polymeren.

[0018] Hierzu sind verschiedene Varianten möglich:

- Ein Papierträger wird mit einer Beschichtung, enthaltend antimikrobielle Polymere bzw. deren Blends mit weiteren Polymeren versehen.
- Es werden Fasern wie Textil-, Baumwoll-, Jute-, Seiden-, Viskose- oder Polymerfasern, die antimikrobielle Polymere enthalten, auf einem Papierträger befestigt.
- Es werden einem Gemisch aus Papier und/oder Zellstoff und/oder Textilien und/oder Cellulose und/oder Holzpartikeln und/oder Raufasern antimikrobielle Polymere zugegeben und dieses Gemisch wird zu einem Papierträger (Tapetenbahn), verarbeitet
- Es wird ein Gemisch aus Textil-, Baumwoll-, Jute-, Seiden-, Viskose- oder Polymerfasern auf einen Papierträger, der antimikrobielle Polymere enthält, befestigt.
- Ein Papierträger wird mit einer Beschichtung, die durch thermische Gelierung eines Plastisols, bevorzugt aus E-PVC hergestellt wurde, ausgestattet.

[0019] Tapeten, insbesondere Vinyltapeten, lassen sich so mikrobizid ausrüsten, ohne die beschriebenen Nachteile des Standes der Technik zu beinhalten.

[0020] Die so hergestellten Tapeten lassen sich prinzipiell zu allen Produkten weiterverarbeiten, die auch bisher auf unmodifizierten Tapeten basieren. Dies gilt insbesondere für das Bedrucken bzw. Prägen der Tapeten, soweit dieses nicht schon im primären Herstellungsprozeß erfolgt.

[0021] Zur Herstellung der Tapeten können die allgemein bekannten Herstellungs- und Verarbeitungsverfahren Verwendung finden, wie sie in der einschlägigen Literatur, wie z. B. im Kunststoff-Handbuch Polyvinylchlorid, Band 2/2, 1986, S. 1077 bis 1128, näher beschrieben werden.

[0022] Durch die beschriebenen Vorgehensweisen erhält man antimikrobiell ausgerüstete Tapeten, die sowohl die erforderlichen mechanischen und Verarbeitungseigenschaften für die gestellten Aufgaben als auch die biochemische Hemmwirkung für das Mikробenwachstum in nahezu idealer Weise miteinander verbinden. Da das antimikrobielle Polymer in der Matrix der Tapeten fixiert ist und demzufolge keine niedermolekularen Bestandteile in die Umwelt und damit Raumluft freigesetzt werden, können solche Systeme auch in sensiblen Bereichen, wie z. B. der Auskleidung von Allergiker- und Schlafräumen, Verwendung finden, ohne dass mit einem toxikologisch bedenklichen Übertritt von Bioziden aus dem Produkt zu rechnen ist.

[0023] Bevorzugt werden zur Herstellung der antimikrobiellen Polymere Stickstoff und Phosphorfunktionalisierte Monomere eingesetzt. Insbesondere werden diese Polymere aus mindestens einem der folgenden Monomere hergestellt:

[0024] Methacrylsäure-2-tert.-butylaminoethylester, Methacrylsäure-2-diethylaminoethylester, Methacrylsäure-2-diethylaminomethylester, Acrylsäure-2-tert.-butylaminoethylester, Acrylsäure-3-dimethylaminopropylester, Acrylsäure-2-diethylaminoethylester, Acrylsäure-2-dimethylami-

noethylester, Dimethylaminopropylmethacrylamid, Diethylaminopropylmethacrylamid, Acrylsäure-3-dimethylaminopropylamid, 2-Methacryloyloxyethyltrimethylammoniummethosulfat, Methacrylsäure-2-diethylaminoethylester,

5 2-Methacryloyloxyethyltrimethylammoniumchlorid, 3-Methacryloylaminoethyltrimethylammoniumchlorid, 2-Methacryloyloxyethyltrimethylammoniumchlorid, 2-Acryloyloxyethyl-4-benzoyldimethylammoniumbromid, 2-Methacryloyloxyethyl-4-benzoyldimethylammoniumbromid, 2-Acrylamido-2-methyl-1-propansulfonsäure, 2-Diethylaminoethylvinylether und/oder 3-Aminopropylvinylether.

[0025] Optional können bei der Herstellung der antimikrobiellen Polymere weitere aliphatisch ungesättigte Monomere Verwendung finden. Hierbei handelt es sich insbesondere um Acrylate oder Methacrylate, z. B. Acrylsäure, tert.-Butylmethacrylat oder Methylmethacrylat, Styrol oder seine Derivate, Vinylchlorid, Vinylether, Acrylamide, Acrylnitrile, Olefine (Ethylen, Propylen, Butylen, Isobutylen), Allylverbindungen, Vinylketone, Vinylessigsäure, Vinylacetat oder Vinylester, insbesondere z. B. Methacrylsäuremethylester, Methacrylsäureethylester, Methacrylsäurebutylester, Methacrylsäure-tert.-butylester, Acrylsäuremethylester, Acrylsäureethylester, Acrylsäurebutylester und/oder Acrylsäure-tert.-butylester.

[0026] Der Anteil der antimikrobiellen Polymere in den Tapeten kann 0,01 bis 70 Gew.-%, bevorzugt 0,1 bis 40, besonders bevorzugt 0,1 bis 20 Gew.-% betragen.

[0027] Im Falle der Polymerblends können als weitere Polymere PVC, Polyurethan, Polystyrol, Polymethylmethacrylat, Polyethylen, Polypropylen und/oder Polyacrylate eingesetzt werden.

[0028] Die zur Beschichtung eingesetzten Plastisole enthalten neben dem Polymer – in der Regel E-PVC – z. B. Lösungsmittel, wie Kohlenwasserstoffe, Paraffine, Isopropanol oder Wasser, Stabilisatoren, Weichmacher (DINP, DOP, DINCH), Pigmente und ggf. Treibmittel wie Azodicarbonsäureamid.

[0029] Diese Plastisole können auf die gewünschten Träger (Papier, Textilien o. ä.) aufgetragen und durch Temperaturen von 100–200°C geliert werden. Der Einsatz von Treibmitteln ermöglicht die Herstellung von strukturierten Oberflächen.

[0030] Als Substrate können im Prinzip alle zur Herstellung von Tapeten verwendeten Makromoleküle Verwendung finden, insbesondere PVC und Papier. Dies gilt ebenfalls für auf diesen Substraten aufbauende Tapetensystemen, wie z. B. Raufaser-, Textil- und Naturfasertapeten.

[0031] Beispielhaft wird im Folgenden die Herstellung von erfindungsgemäßen Textil- und Raufasertapeten beschrieben:

Textiltapeten

[0032] Bei den Textiltapeten werden textile Materialien, wie z. B. die Naturfasern Baumwolle, Jute, Seide, Leinen, oder Kunstfasern wie Viskose, auf Papierträger aufgebracht. Im Allgemeinen geschieht die Aufbringung durch ein Aufkleben der Fasern bzw. Fäden auf eine ein- oder mehrlagige Papierschicht. Bisweilen sind diese Tapeten zusätzlich noch bedruckt. Bei Velourtapeten, die ebenfalls zur Gruppe der Textiltapeten gehören, wird ein Kleberbett auf dem Papierträger mit kurzen Seiden- oder Kunstfasern elektrostatisch besflocht, wodurch die Flächen einen insgesamt samtigen Schimmer erhalten.

[0033] Gerade Naturtextilien sind in der Lage, in ihren Fasern Wasserdampf aus dem Raum aufzunehmen und wieder abzugeben und sorgen so für ein gesundes, angenehmes Raumklima. Allerdings birgt dieses Wasserdampfaufnah-

mevermögen auch ein Risiko zur Verkeimung, da die Fasern große Oberflächen besitzen, die von Mikroorganismen besiedelt und im Einzelfall auch verstoffwechselt werden können. Gerade an unzureichend belüfteten Stellen, so z. B. zwischen Schränken oder Möbeln und der tapezierten Wand, kann es so zu einer mikrobiellen Belastung, z. B. durch Schimmelpilze, kommen.

[0034] Durch Einsatz von antimikrobiellen Polymeren im Verlauf des Herstellverfahrens der Textiltapeten lassen sich diese Einschränkungen problemlos beseitigen. Die antimikrobiellen Polymere können sich dabei sowohl in Papierträger als auch in den Fasern oder Fäden befinden.

Rauhfasertapeten

[0035] Bei Rauhfasertapeten werden Holzfasern und weitere Hilfsstoffe zur Herstellung verwendet. Dies geschieht dadurch, dass die angeteigten Holzfasern zwischen zwei Papierlagen eingebunden werden. Die Holzfasern nehmen, bedingt durch ihre große Oberfläche, grössere Mengen an Wasserdampf auf, was analog zu den Textiltapeten unter ungünstigen Raumbedingungen zu mikrobiellen Verkeimungen führen kann. Die antimikrobiellen Polymere können den Holzfasern oder dem Papierteig beigemischt werden.

[0036] Zur weiteren Beschreibung der vorliegenden Erfindung werden die folgenden Beispiele gegeben, welche die Erfindung weiter erläutern, nicht aber ihren Umfang begrenzen sollen, wie er in den Patentansprüchen dargelegt ist.

Beispiel 1

[0037] 40 mL Dimethylaminopropylmethacrylamid (Fa. Aldrich) und 200 mL Ethanol werden in einem Dreihalskolben vorgelegt und unter Argonzustrom auf 65°C erhitzt. Danach werden 0,4 g Azobisisobutyronitril gelöst in 20 mL Ethanol unter Rühren langsam zugetropft. Das Gemisch wird auf 70°C erhitzt und 6 Stunden bei dieser Temperatur gerührt. Nach Ablauf dieser Zeit wird der Reaktionsmischung das Lösemittel durch Destillation entzogen und für 24 Stunden bei 50°C im Vakuum getrocknet. Das Produkt wird anschließend in 200 ml Aceton gelöst, danach wird der Reaktionsmischung das Lösemittel durch Destillation entzogen und für 24 Stunden bei 50°C im Vakuum getrocknet. Das Reaktionsprodukt wird im Anschluß fein zermörsert.

Beispiel 1a

[0038] In einen 400 mL Polypropylenbecher werden 27 g Dioctylphthalat, 13 g Bärstabs KK 47 S (Mischmetallstabilisator der Firma Bärlocher), 28 g Azodicarbonamid, 50 g Titandioxid, 136 g Kalziumcarbonat, 5,2 g Wasser und 22 g Isoparaffin eingewogen. Anschließend wird die Mischung mit einem Spatel untergerührt und 4 Minuten mit einem Dissolver homogenisiert. Von dieser Mischung wird eine Probe von 21 g entnommen und zusammen mit 24 g Di-2-Ethylhexyl-phthalat, 5 g des Produktes aus Beispiel 1 und 46 g Polyvinylchlorid in einen 400 mL Polypropylenbecher gegeben. Diese Mischung wird mit einem Spatel vorsichtig untergerührt und anschließend mit einem Dissolver 1 Minute lang homogenisiert, dann für 2 Stunden ruhen gelassen.

Beispiel 1b

[0039] In einen Spannrahmen der Größe 30 mal 40 cm wird ein Tapetenpapier eingelegt. Der Spannrahmen wird in einen auf 200°C vorgeheizten Ofen für die Dauer von 15 Sekunden eingehängt, um eine Straffung des Papiers zu erreichen. Im Anschluß wird die Mischung aus Beispiel 1a auf

eine Endseite des Papiers aufgebracht und mit einem 300 Mikrometer Rakel auf das Papier aufgetragen. Das so beschichtete Papier wird nun für die Dauer von 60 Sekunden in einen Ofen von 200°C eingebracht und aufgeschäumt, entnommen und auf Raumtemperatur abgekühlt. Aus diesem beschichteten Tapetenpapier wird eine Probe von 4 mal 3 cm ausgeschnitten.

Beispiel 1c

[0040] Das beschichtete Tapetenstück aus Beispiel 1b wird auf den Boden eines Becherglases gelegt, das 10 mL einer Testkeimsuspension von *Pseudomonas aeruginosa* enthält. Das so vorbereitete System wird nun für die Dauer von 4 Stunden geschüttelt. Danach wird 1 mL der Testkeimsuspension entnommen. Nach Ablauf dieser Zeit ist die Keimzahl von 10^7 auf 10^4 Keime pro mL gesunken.

Beispiel 1d

[0041] Das beschichtete Tapetenstück aus Beispiel 1b wird auf den Boden eines Becherglases gelegt, das 10 mL einer Testkeimsuspension von *Staphylococcus aureus* enthält. Das so vorbereitete System wird nun für die Dauer von 4 Stunden geschüttelt. Danach wird 1 mL der Testkeimsuspension entnommen. Nach Ablauf dieser Zeit sind keine Keime von *Staphylococcus aureus* mehr nachweisbar.

Beispiel 1e

[0042] Je ein beschichtetes Tapetenstück aus Beispiel 1b wird mit *Chlorella* sp., *Trentepohlia* sp., *Gloeocapsa* sp., *Calothrix* sp. und *Aspergillus niger* beimpft. Diese Proben werden im Anschluß für 3 Wochen in einen Brutschrank gebracht. Im Gegensatz zu mitlaufenden Kontrollproben ist bei keinem der imprägnierten Proben ein Bewuchs feststellbar.

Beispiel 2

[0043] 40 mL tert.-Butylaminoethylmethacrylat (Fa. Aldrich) und 210 mL Ethanol werden in einem Dreihalskolben vorgelegt und unter Argonzustrom auf 65°C erhitzt. Danach werden 0,4 g Azobisisobutyronitril gelöst in 20 mL Ethanol unter Rühren langsam zugetropft. Das Gemisch wird auf 70°C erhitzt und 6 Stunden bei dieser Temperatur gerührt. Nach Ablauf dieser Zeit wird der Reaktionsmischung das Lösemittel durch Destillation entzogen. Im Anschluß wird das Produkt für 24 Stunden bei 50°C im Vakuum getrocknet. Das Produkt wird anschließend in 200 ml Aceton gelöst, danach wird der Reaktionsmischung das Lösemittel durch Destillation entzogen und für 24 Stunden bei 50°C im Vakuum getrocknet.

Beispiel 2a

[0044] In einen 400 mL Polypropylenbecher werden 27 g Dioctylphthalat, 13 g Bärstabs KK 47 S (Mischmetallstabilisator der Firma Bärlocher), 28 g Azodicarbonamid, 50 g Titandioxid, 136 g Kalziumcarbonat, 5,2 g Wasser und 22 g Isoparaffin eingewogen. Anschließend wird die Mischung mit einem Spatel untergerührt und 4 Minuten mit einem Dissolver homogenisiert. Von dieser Mischung wird eine Probe von 21 g entnommen und zusammen mit 24 g Di-2-Ethylhexyl-phthalat, 5 g des Produktes aus Beispiel 2 und 46 g Polyvinylchlorid in einen 400 mL Polypropylenbecher gegeben. Diese Mischung wird mit einem Spatel vorsichtig untergerührt und anschließend mit einem Dissolver 1 Mi-

nute lang homogenisiert, dann für 2 Stunden ruhen gelassen.

Beispiel 2b

[0045] In einen Spannrahmen der Größe 30 mal 40 cm wird ein Tapetenpapier eingelegt. Der Spannrahmen wird in einen auf 200°C vorgeheizten Ofen für die Dauer von 15 Sekunden eingehängt, um eine Straffung des Papiers zu erreichen. Im Anschluß wird die Mischung aus Beispiel 2a auf eine Endseite des Papiers aufgebracht und mit einem 300 Mikrometer Rakel auf das Papier aufgetragen. Das so beschichtete Papier wird nun für die Dauer von 60 Sekunden in einen Ofen von 200°C eingebracht und aufgeschäumt, entnommen und auf Raumtemperatur abgekühlt. Aus diesem beschichteten Tapetenpapier wird eine Probe von 4 mal 3 cm ausgeschnitten.

Beispiel 2c

[0046] Das beschichtete Tapetenstück aus Beispiel 2b wird auf den Boden eines Becherglases gelegt, das 10 mL einer Testkeimsuspension von *Pseudomonas aeruginosa* enthält. Das so vorbereitete System wird nun für die Dauer von 4 Stunden geschüttelt. Danach wird 1 mL der Testkeimsuspension entnommen. Nach Ablauf dieser Zeit ist die Keimzahl von 10^7 auf 10^2 Keime pro mL gesunken.

Beispiel 2d

[0047] Das beschichtete Tapetenstück aus Beispiel 2b wird auf den Boden eines Becherglases gelegt, das 10 mL einer Testkeimsuspension von *Staphylococcus aureus* enthält. Das so vorbereitete System wird nun für die Dauer von 4 Stunden geschüttelt. Danach wird 1 mL der Testkeimsuspension entnommen. Nach Ablauf dieser Zeit sind keine Keime von *Staphylococcus aureus* mehr nachweisbar.

Beispiel 2e

[0048] Je ein beschichtetes Tapetenstück aus Beispiel 2b wird mit *Chlorella* sp., *Trentepohlia* sp., *Gloeocapsa* sp., *Calothrix* sp. und *Aspergillus niger* beimpft. Diese Proben werden im Anschluß für 3 Wochen in einen Brutschrank verbracht. Im Gegensatz zu mitlaufenden Kontrollproben ist bei keinem der imprägnierten Proben ein Bewuchs feststellbar.

Beispiel 3

[0049] 6 g 3-Aminopropyl-vinylether (Fa. Aldrich), 6 g Methacrylsäuremethylester (Fa. Aldrich), und 60 ml Ethanol werden in einem Dreihalskolben vorgelegt und unter Argonzustrom auf 65°C erhitzt. Danach werden 0,15 g Azobisisobutyronitril gelöst in 4 ml Ethylmethylketon unter Rühren langsam zugegeben. Das Gemisch wird auf 70°C erhitzt und 72 h Stunden bei dieser Temperatur gerührt. Nach Ablauf dieser Zeit wird die Reaktionsmischung in 0,5 l VE-Wasser eingerührt, wobei das polymere Produkt ausfällt. Nach Abfiltrieren des Produktes wird der Filtrückstand mit 100 ml VE-Wasser gespült, um noch vorhandene Restmonomere zu entfernen. Im Anschluß wird das Produkt für 24 Stunden bei 50°C im Vakuum getrocknet.

Beispiel 3a

[0050] In einen 400 mL Polypropylenbecher werden 27 g Dioctylphthalat, 13 g Bärstabs KK 47 S (Mischmetallstabilisator der Firma Bärlocher), 28 g Azodicarbonamid, 50 g

Titandioxid, 136 g Kalziumcarbonat, 5,2 g Wasser und 22 g Isoparaffin eingewogen. Anschließend wird die Mischung mit einem Spatel untergerührt und 4 Minuten mit einem Dissolver homogenisiert. Von dieser Mischung wird eine Probe von 21 g entnommen und zusammen mit 24 g Di-2-Ethylhexyl-phthalat, 5 g des Produktes aus Beispiel 3 und 46 g Polyvinylchlorid in einen 400 mL Polypropylenbecher gegeben. Diese Mischung wird mit einem Spatel vorsichtig untergerührt und anschließend mit einem Dissolver 1 Minute lang homogenisiert, dann für 2 Stunden ruhen gelassen.

Beispiel 3b

[0051] In einen Spannrahmen der Größe 30 mal 40 cm wird ein Tapetenpapier eingelegt. Der Spannrahmen wird in einen auf 200°C vorgeheizten Ofen für die Dauer von 15 Sekunden eingehängt, um eine Straffung des Papiers zu erreichen. Im Anschluß wird die Mischung aus Beispiel 3a auf eine Endseite des Papiers aufgebracht und mit einem 300 Mikrometer Rakel auf das Papier aufgetragen. Das so beschichtete Papier wird nun für die Dauer von 60 Sekunden in einen Ofen von 200°C eingebracht und aufgeschäumt, entnommen und auf Raumtemperatur abgekühlt. Aus diesem beschichteten Tapetenpapier wird eine Probe von 4 mal 3 cm ausgeschnitten.

Beispiel 3c

[0052] Das beschichtete Tapetenstück aus Beispiel 3b wird auf den Boden eines Becherglases gelegt, das 10 mL einer Testkeimsuspension von *Pseudomonas aeruginosa* enthält. Das so vorbereitete System wird nun für die Dauer von 4 Stunden geschüttelt. Danach wird 1 mL der Testkeimsuspension entnommen. Nach Ablauf dieser Zeit ist die Keimzahl von 10^7 auf 10^2 Keime pro mL gesunken.

Beispiel 3d

[0053] Das beschichtete Tapetenstück aus Beispiel 3b wird auf den Boden eines Becherglases gelegt, das 10 mL einer Testkeimsuspension von *Staphylococcus aureus* enthält. Das so vorbereitete System wird nun für die Dauer von 4 Stunden geschüttelt. Danach wird 1 mL der Testkeimsuspension entnommen. Nach Ablauf dieser Zeit sind keine Keime von *Staphylococcus aureus* mehr nachweisbar.

Beispiel 3e

[0054] Je ein beschichtetes Tapetenstück aus Beispiel 3b wird mit *Chlorella* sp., *Trentepohlia* sp., *Gloeocapsa* sp., *Calothrix* sp. und *Aspergillus niger* beimpft. Diese Proben werden im Anschluß für 3 Wochen in einen Brutschrank verbracht. Im Gegensatz zu mitlaufenden Kontrollproben ist bei keinem der imprägnierten Proben ein Bewuchs feststellbar.

Beispiel 4

[0055] 40 mL tert.-Butylaminoethylmethacrylat (Fa. Aldrich) und 210 mL Ethanol werden in einem Dreihalskolben vorgelegt und unter Argonzustrom auf 65°C erhitzt. Danach werden 0,4 g Azobisisobutyronitril gelöst in 20 mL Ethanol unter Rühren langsam zugegeben. Das Gemisch wird auf 70°C erhitzt und 6 Stunden bei dieser Temperatur gerührt. Nach Ablauf dieser Zeit wird der Reaktionsmischung das Lösemittel durch Destillation entzogen. Im Anschluß wird das Produkt für 24 Stunden bei 50°C im Vakuum getrocknet. Das Produkt wird anschließend in 200 ml Aceton gelöst, da-

nach wird der Reaktionsmischung das Lösemittel durch Destillation entzogen und für 24 Stunden bei 50°C im Vakuum getrocknet.

Beispiel 4a

[0056] In einen 400 mL Polypropylenbecher werden 27 g Dioctylphthalat, 13 g Bärstabs KK 47 S (Mischmetallstabilisator der Firma Bärlocher), 28 g Azodicarbonamid, 50 g Titandioxid, 136 g Kalziumcarbonat, 5,2 g Wasser und 22 g Isoparaffin eingewogen. Anschließend wird die Mischung mit einem Spatel untergerührt und 4 Minuten mit einem Dissolver homogenisiert.

[0057] Von dieser Mischung wird eine Probe von 21 g entnommen und zusammen mit 24 g Di-2-Ethylhexyl-phthalat, 3 g des Produktes aus Beispiel 4 und 48 g Polyvinylchlorid in einen 400 mL Polypropylenbecher gegeben. Diese Mischung wird mit einem Spatel vorsichtig untergerührt und anschließend mit einem Dissolver 1 Minute lang homogenisiert, dann für 2 Stunden ruhen gelassen.

Beispiel 4b

[0058] In einen Spannrahmen der Größe 30 mal 40 cm wird ein Tapetenpapier eingelegt. Der Spannrahmen wird in einen auf 200°C vorgeheizten Ofen für die Dauer von 15 Sekunden eingehängt, um eine Straffung des Papiers zu erreichen. Im Anschluß wird die Mischung aus Beispiel 4a auf eine Endseite des Papiers aufgebracht und mit einem 300 Mikrometer Rakel auf das Papier aufgetragen. Das so beschichtete Papier wird nun für die Dauer von 60 Sekunden in einen Ofen von 200°C eingebracht und aufgeschäumt, entnommen und auf Raumtemperatur abgekühlt. Aus diesem beschichteten Tapetenpapier wird eine Probe von 4 mal 3 cm ausgeschnitten.

Beispiel 4c

[0059] Das beschichtete Tapetenstück aus Beispiel 4b wird auf den Boden eines Becherglases gelegt, das 10 mL einer Testkeimsuspension von *Pseudomonas aeruginosa* enthält. Das so vorbereitete System wird nun für die Dauer von 4 Stunden geschüttelt. Danach wird 1 mL der Testkeimsuspension entnommen. Nach Ablauf dieser Zeit ist die Keimzahl von 10^7 auf 10^3 Keime pro mL gesunken.

Beispiel 4d

[0060] Das beschichtete Tapetenstück aus Beispiel 4b wird auf den Boden eines Becherglases gelegt, das 10 mL einer Testkeimsuspension von *Staphylococcus aureus* enthält. Das so vorbereitete System wird nun für die Dauer von 4 Stunden geschüttelt. Danach wird 1 mL der Testkeimsuspension entnommen. Nach Ablauf dieser Zeit sind keine Keime von *Staphylococcus aureus* mehr nachweisbar.

Beispiel 4e

[0061] Je ein beschichtetes Tapetenstück aus Beispiel 4b wird mit *Chlorella* sp., *Trentepohlia* sp., *Gloeocapsa* sp., *Calothrix* sp. und *Aspergillus niger* beimpft. Diese Proben werden im Anschluß für 3 Wochen in einen Brutschrank gebracht. Im Gegensatz zu mitlaufenden Kontrollproben ist bei keinem der imprägnierten Proben ein Bewuchs feststellbar.

Beispiel 5

[0062] 6 g 3-Aminopropyl-vinylether (Fa. Aldrich), 6 g Methacrylsäuremethylester (Fa. Aldrich), und 60 ml Ethanol werden in einem Dreihalskolben vorgelegt und unter Argonzustrom auf 65°C erhitzt. Danach werden 0,15 g Azobisisobutyronitril gelöst in 4 ml Ethylmethylether unter Rühren langsam zugetropft. Das Gemisch wird auf 70°C erhitzt und 72 h Stunden bei dieser Temperatur gerührt. Nach Ablauf dieser Zeit wird die Reaktionsmischung in 0,5 l VE-Wasser eingerührt, wobei das polymere Produkt ausfällt. Nach Abfiltrieren des Produktes wird der Filterrückstand mit 100 ml VE-Wasser gespült, um noch vorhandene Restmonomere zu entfernen. Im Anschluß wird das Produkt für 24 Stunden bei 50°C im Vakuum getrocknet.

Beispiel 5a

[0063] In einen 400 mL Polypropylenbecher werden 27 g Dioctylphthalat, 13 g Bärstabs KK 47 S (Mischmetallstabilisator der Firma Bärlocher), 28 g Azodicarbonamid, 50 g Titandioxid, 136 g Kalziumcarbonat, 5,2 g Wasser und 22 g Isoparaffin eingewogen. Anschließend wird die Mischung mit einem Spatel untergerührt und 4 Minuten mit einem Dissolver homogenisiert. Von dieser Mischung wird eine Probe von 21 g entnommen und zusammen mit 24 g Di-2-Ethylhexyl-phthalat, 1 g des Produktes aus Beispiel 5 und 49 g Polyvinylchlorid in einen 400 mL Polypropylenbecher gegeben. Diese Mischung wird mit einem Spatel vorsichtig untergerührt und anschließend mit einem Dissolver 1 Minute lang homogenisiert, dann für 2 Stunden ruhen gelassen.

Beispiel 5b

[0064] In einen Spannrahmen der Größe 30 mal 40 cm wird ein Tapetenpapier eingelegt. Der Spannrahmen wird in einen auf 200°C vorgeheizten Ofen für die Dauer von 15 Sekunden eingehängt, um eine Straffung des Papiers zu erreichen. Im Anschluß wird die Mischung aus Beispiel 5a auf eine Endseite des Papiers aufgebracht und mit einem 300 Mikrometer Rakel auf das Papier aufgetragen. Das so beschichtete Papier wird nun für die Dauer von 60 Sekunden in einen Ofen von 200°C eingebracht und aufgeschäumt, entnommen und auf Raumtemperatur abgekühlt. Aus diesem beschichteten Tapetenpapier wird eine Probe von 4 mal 3 cm ausgeschnitten.

Beispiel 5c

[0065] Das beschichtete Tapetenstück aus Beispiel 5b wird auf den Boden eines Becherglases gelegt, das 10 mL einer Testkeimsuspension von *Pseudomonas aeruginosa* enthält. Das so vorbereitete System wird nun für die Dauer von 4 Stunden geschüttelt. Danach wird 1 mL der Testkeimsuspension entnommen. Nach Ablauf dieser Zeit ist die Keimzahl von 10^7 auf 10^4 Keime pro mL gesunken.

Beispiel 5d

[0066] Das beschichtete Tapetenstück aus Beispiel 5b wird auf den Boden eines Becherglases gelegt, das 10 mL einer Testkeimsuspension von *Staphylococcus aureus* enthält. Das so vorbereitete System wird nun für die Dauer von 4 Stunden geschüttelt. Danach wird 1 mL der Testkeimsuspension entnommen. Nach Ablauf dieser Zeit ist die Keimzahl von 10^7 auf 10^3 Keime pro mL gesunken.

Beispiel 5e

[0067] Je ein beschichtetes Tapetenstück aus Beispiel 5b wird mit *Chlorella* sp., *Trentepohlia* sp., *Gloeocapsa* sp. *Calothrix* sp. und *Aspergillus niger* beimpft. Diese Proben werden im Anschluß für 3 Wochen in einen Brutschrank verbracht. Im Gegensatz zu mitlaufenden Kontrollproben ist bei keinem der imprägnierten Proben ein Bewuchs feststellbar.

Beispiel 6

[0068] 40 mL tert.-Butylaminoethylmethacrylat (Fa. Aldrich) und 210 mL Ethanol werden in einem Dreihalskolben vorgelegt und unter Argonzustrom auf 65°C erhitzt. Danach werden 0,4 g Azobisisobutyronitril gelöst in 20 mL Ethanol unter Rühren langsam zugetropft. Das Gemisch wird auf 70°C erhitzt und 6 Stunden bei dieser Temperatur gerührt. Nach Ablauf dieser Zeit wird der Reaktionsmischung das Lösemittel durch Destillation entzogen. Im Anschluß wird das Produkt für 24 Stunden bei 50°C im Vakuum getrocknet. Das Produkt wird anschließend in 200 ml Aceton gelöst, danach wird der Reaktionsmischung das Lösemittel durch Destillation entzogen und für 24 Stunden bei 50°C im Vakuum getrocknet.

Beispiel 6a

[0069] In einen 400 mL Polypropylenbecher werden 27 g Dioctylphthalat, 13 g Bärstab KK 47 S (Mischmetallstabilisator der Firma Bärlocher), 28 g Azodicarbonamid, 50 g Titandioxid, 136 g Kalziumcarbonat, 5,2 g Wasser und 22 g Isoparaffin eingewogen. Anschließend wird die Mischung mit einem Spatel untergerührt und 4 Minuten mit einem Dissolver homogenisiert. Von dieser Mischung wird eine Probe von 21 g entnommen und zusammen mit 24 g Di-2-Ethylhexyl-phthalat, 10 g des Produktes aus Beispiel 6 und 40 g Polyvinylchlorid in einen 400 mL Polypropylenbecher gegeben. Diese Mischung wird mit einem Spatel vorsichtig untergerührt und anschließend mit einem Dissolver 1 Minute lang homogenisiert, dann für 2 Stunden ruhen gelassen.

Beispiel 6b

[0070] In einen Spannrahmen der Größe 30 mal 40 cm wird ein Tapetenpapier eingelegt. Der Spannrahmen wird in einen auf 200°C vorgeheizten Ofen für die Dauer von 15 Sekunden eingehängt, um eine Straffung des Papiers zu erreichen. Im Anschluß wird die Mischung aus Beispiel 6a auf eine Endseite des Papiers aufgebracht und mit einem 300 Mikrometer Rakel auf das Papier aufgetragen. Das so beschichtete Papier wird nun für die Dauer von 60 Sekunden in einen Ofen von 200°C eingebracht und aufgeschäumt, entnommen und auf Raumtemperatur abgekühlt. Aus diesem beschichteten Tapetenpapier wird eine Probe von 4 mal 3 cm ausgeschnitten.

Beispiel 6c

[0071] Das beschichtete Tapetenstück aus Beispiel 6b wird auf den Boden eines Becherglases gelegt, das 10 mL einer Testkeimsuspension von *Pseudomonas aeruginosa* enthält. Das so vorbereitete System wird nun für die Dauer von 4 Stunden geschüttelt. Danach wird 1 mL der Testkeimsuspension entnommen. Nach Ablauf dieser Zeit sind keine Keime von *Pseudomonas aeruginosa* mehr nachweisbar.

Beispiel 6d

[0072] Das beschichtete Tapetenstück aus Beispiel 6b wird auf den Boden eines Becherglases gelegt, das 10 mL einer Testkeimsuspension von *Staphylococcus aureus* enthält. Das so vorbereitete System wird nun für die Dauer von 4 Stunden geschüttelt. Danach wird 1 mL der Testkeimsuspension entnommen. Nach Ablauf dieser Zeit sind keine Keime von *Staphylococcus aureus* mehr nachweisbar.

Beispiel 6e

[0073] Je ein beschichtetes Tapetenstück aus Beispiel 6b wird mit *Chlorella* sp., *Trentepohlia* sp., *Gloeocapsa* sp. *Calothrix* sp. und *Aspergillus niger* beimpft. Diese Proben werden im Anschluß für 3 Wochen in einen Brutschrank verbracht. Im Gegensatz zu mitlaufenden Kontrollproben ist bei keinem der imprägnierten Proben ein Bewuchs feststellbar.

Patentansprüche

1. Tapete, enthaltend 0,01–70 Gew.-% mindestens eines antimikrobiellen Polymers.
2. Tapete nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Tapete ein Gemisch von Vinylpolymeren und den antimikrobiellen Polymeren enthält.
3. Tapete nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Tapete ein Gemisch von Papierfasern und/oder Cellulose und/oder Textilfasern mit den antimikrobiellen Polymeren enthält.
4. Tapete nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Tapete aus einem Papierträger mit einer Beschichtung, die antimikrobielle Polymere enthält, besteht.
5. Tapete nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Beschichtung ein Polymerblend aus PVC, Polyurethan, Polystyrol, Polymethylmethacrylat, Polyethylen, Polypropylen und/oder Polyacrylate und den antimikrobiellen Polymeren ist.
6. Tapete nach Anspruch 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass die antimikrobiellen Polymere aus stickstoff- und/oder phosphorfunktionalisierten Monomeren hergestellt werden.
7. Tapete nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass die antimikrobiellen Polymere aus mindestens einem der folgenden Monomere hergestellt wurden: Methacrylsäure-2-tert.-butylaminoethylester, Methacrylsäure-2-diethylaminoethylester, Methacrylsäure-2-diethylaminomethylester, Acrylsäure-2-tert.-butylaminoethylester, Acrylsäure-3-dimethylaminopropylester, Acrylsäure-2-diethylaminoethylester, Acrylsäure-2-dimethylaminoethylester, Dimethylaminopropylmethacrylamid, Diethylaminopropylmethacrylamid, Acrylsäure-3-dimethylaminopropylamid, 2-Methacryloyloxyethyltrimethylammoniummethosulfat, Methacrylsäure-2-diethylaminoethylester, 2-Methacryloyloxyethyltrimethylammoniumchlorid, 3-Methacryloylaminopropyltrimethylammoniumchlorid, 2-Methacryloyloxyethyltrimethylammoniumchlorid, 2-Acryloyloxyethyl-4-benzoyldimethylammoniumbromid, 2-Methacryloyloxyethyl-4-benzoyldimethylammoniumbromid, Allyltriphenylphosphoniumbromid, Allyltriphenylphosphoniumchlorid, 2-Acrylamido-2-methyl-1-propanesulfonsäure, 2-Diethylaminoethylvinylether und/oder 3-Aminopropylvinylether.
8. Tapete nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch

gekennzeichnet, dass die antimikrobiellen Polymere Copolymere mit mindestens einem weiteren aliphatisch ungesättigten Monomer aus der Gruppe Acrylate oder Methacrylate, z. B. Acrylsäure, tert.-Butylmethacrylat oder Methylmethacrylat, Styrol oder seine Derivate, Vinylchlorid, Vinylether, Acrylamide, Acrylnitrile, Olefine (Ethylen, Propylen, Butylen, Isobutylen), Allylverbindungen, Vinylketone, Vinylessigsäure, Vinylacetat oder Vinylester, insbesondere z. B. Methacrylsäuremethylester, Methacrylsäureethylester, Methacrylsäurebutylester; Methacrylsäure-tert.-butylester, Acrylsäuremethylester, Acrylsäureethylester, Acrylsäurebutylester und/oder Acrylsäure-tert.-butylester, sind.

9. Verfahren zur Herstellung von antimikrobiellen Tapeten, dadurch gekennzeichnet, dass ein Papierträger mit einer Beschichtung, enthaltend antimikrobielle Polymere versehen wird.

10. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass die Beschichtung ein Polymerblend aus mindestens einem antimikrobiellen Polymeren und weiteren Polymeren ist.

11. Verfahren nach Anspruch 9 oder 10, dadurch gekennzeichnet, dass die Beschichtung durch thermische Gelierung eines Plastisols, enthaltend antimikrobielle Polymere, hergestellt wird.

12. Verfahren zur Herstellung antimikrobieller Tapeten, dadurch gekennzeichnet, dass Textil-, Baumwoll-, Jute-, Seiden-, Viskose- oder Polymerfasern, die antimikrobielle Polymere enthalten, auf einem Papierträger befestigt werden.

13. Verfahren zur Herstellung antimikrobieller Tapeten, dadurch gekennzeichnet, dass Textil-, Baumwoll-, Jute-, Seiden-, Viskose- oder Polymerfasern auf einen Papierträger, der antimikrobielle Polymere enthält, befestigt werden.

14. Verfahren zur Herstellung antimikrobieller Tapeten, dadurch gekennzeichnet, dass einem Gemisch aus Papier und/oder Zellstoff und/oder Textilien und/oder Cellulose und/oder Holzpartikeln und/oder Raufasern antimikrobielle Polymere zugegeben wird und dieses Gemisch zu einem Papierträger verarbeitet wird.

45

50

55

60

65